

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2001年10月16日

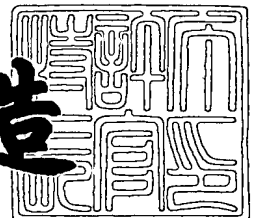
出 願 番 号  
Application Number: 特願2001-317893  
[ ST.10/C ]: [ JP2001-317893 ]

出 願 人  
Applicant(s): 日本碍子株式会社

2002年 1月29日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3002131

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03802

【提出日】 平成13年10月16日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 10/36  
H01M 10/38

【発明の名称】 電極体の評価方法及びそれを用いたリチウム二次電池

【請求項の数】 53

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 吉田 俊広

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 根本 宏

【特許出願人】  
【識別番号】 000004064  
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088616  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2001-134943  
【出願日】 平成13年 5月 2日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009689  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極体の評価方法及びそれを用いたリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法であって、

該セパレータに対する該非水電解液又は該非水電解液を構成する有機溶媒の親和性により、該電極体の放電限界を評価することを特徴とする電極体の評価方法

【請求項 2】 該親和性が、

該セパレータ上に一定量の該非水電解液又は該有機溶媒を滴下し、

滴下直後と、滴下後一定時間経過後に測定される、

該セパレータと、該非水電解液又は該有機溶媒により形成される接触角の減少割合により評価される請求項 1 に記載の電極体の評価方法。

【請求項 3】 前記滴下直後に測定される接触角を  $\theta_1$ 、前記滴下 15 分後に測定される接触角を  $\theta_2$  としたとき、

下記式 (1) の関係を満足する該セパレータと、該非水電解液又は該有機溶媒との組み合わせを親和性良好と判断する請求項 1 又は 2 に記載の電極体の評価方法。

【数 1】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \quad \dots (1)$$

【請求項 4】 前記滴下直後に測定される接触角が  $60^\circ$  以下である請求項 3 に記載の電極体の評価方法。

【請求項 5】 該親和性が、 $10 \sim 40^\circ\text{C}$  の温度条件下において評価される請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 6】 正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法であって、

該セパレータに対する該非水電解液又は該非水電解液を構成する有機溶媒の透過性により、該電極体の放電限界を評価することを特徴とする電極体の評価方法

【請求項 7】 該透過性が、

該セパレータ上に該非水電解液又は該有機溶媒を接触させ、

該非水電解液又は該有機溶媒が単位時間内に単位面積当たりの該セパレータを透過した量により表される、該非水電解液又は該有機溶媒の透液度により評価される請求項 6 に記載の電極体の評価方法。

【請求項 8】 前記透液度が、

2 以上の経過時間における該非水電解液又は該有機溶媒の透過量を測定し、

測定された 2 以上の該透過量により形成される回帰直線の勾配により表される請求項 6 又は 7 に記載の電極体の評価方法。

【請求項 9】 前記透液度が  $0.25 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$  以上であれば電極体の放電限界が良好と判断する請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 10】 前記透液度が  $2 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$  以上であれば電極体の放電限界が良好と判断する請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 11】 前記透液度が  $50 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$  以上であれば電極体の放電限界が良好と判断する請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 12】 該透過性が、 $10 \sim 40^\circ\text{C}$  の温度条件下において評価される請求項 6 ～ 11 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 13】 該セパレータの材質としてオレフィン樹脂を用いる請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 14】 該セパレータの材質として、実質的にセルローズ又はセルローズ誘導体、或いはこれらの混合物よりなる紙を用いる請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 15】 該有機溶媒に溶解する電解質としてリチウム化合物を用いる請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 16】 該リチウム化合物として  $\text{LiPF}_6$  を用いる請求項 15 に記載の電極体の評価方法。

【請求項 1 7】 該有機溶媒として環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を用いる請求項 1 ～ 1 6 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 1 8】 該電極体として捲回型電極体を用いる請求項 1 ～ 1 7 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 1 9】 リチウム二次電池の電極体を評価する請求項 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の電極体の評価方法。

【請求項 2 0】 電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であって、

該セパレータ、及び、該非水電解液又は該有機溶媒が、

該セパレータ上に該非水電解液又は該有機溶媒を滴下し、滴下直後に測定される接触角を  $\theta_1$ 、滴下 1 5 分後に測定される接触角を  $\theta_2$  としたとき、下記式 ( 2 ) の関係を満足することを特徴とするリチウム二次電池。

【数 2】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \quad \cdots (2)$$

【請求項 2 1】 前記滴下直後に測定される接触角が  $60^\circ$  以下である請求項 2 0 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 2 2】 電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であって、

該セパレータ上に該非水電解液又は該有機溶媒を接触させ、該非水電解液又は該有機溶媒が単位時間内に単位面積当たりの該セパレータを透過した量により表される、該非水電解液又は該有機溶媒の透液度を、

2 以上の経過時間における該非水電解液又は該有機溶媒の透過量を測定し、

測定された 2 以上の該透過量により形成される回帰直線の勾配により表したとき、

前記透液度が  $0.25 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$  以上であることを特徴とするリチ

ウム二次電池。

【請求項 23】 前記透液度が  $2 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$  以上である請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 24】 前記透液度が  $50 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$  以上である請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 25】 該セパレータの材質がオレフィン樹脂である請求項 20～24 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 26】 該セパレータの材質が実質的にセルロース又はセルロース誘導体、或いはこれらの混合物よりなる紙である請求項 20～24 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 27】 該セパレータの材質が繊維状ポリオレフィンからなる不織布であるとともに、

前記透液度が  $2 \sim 30000 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$  である請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 28】 該セパレータの材質が繊維状ポリオレフィンからなる不織布であるとともに、

前記透液度が  $50 \sim 5000 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$  である請求項 22 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 29】 電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であって、

該セパレータの材質が繊維状ポリオレフィンからなる不織布であるとともに、

該セパレータの密度が  $0.4 \sim 0.85 \text{ g} / \text{ml}$  であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 30】 前記密度が  $0.6 \sim 0.8 \text{ g} / \text{ml}$  である請求項 29 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 31】 該セパレータの厚みが  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  である請求項 27～30 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3 2】 該セパレータが、

該不織布を圧縮して得られたものである請求項 2 7 ～ 3 1 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3 3】 該不織布に電気絶縁性を有する無機物又は有機物が混合されている請求項 2 7 ～ 3 2 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3 4】 該不織布に該無機物及び／又は該有機物が混合された後に圧縮されている請求項 3 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3 5】 圧縮前における該不織布の坪量が  $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$  である請求項 3 2 ～ 3 4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3 6】 該無機物が酸化物及び／又は炭酸塩である請求項 3 3 ～ 3 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3 7】 該無機物がアルミナ、カルシア、マグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及びゼオライトからなる群より選択される少なくとも一種である請求項 3 3 ～ 3 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3 8】 該有機物がメチルセルロース誘導体、フッ素系高分子、及びゴムからなる群より選択される少なくとも一種である請求項 3 3 ～ 3 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3 9】 該有機物がカルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、及びスチレンブタジエンゴム (SBR) からなる群より選択される少なくとも一種である請求項 3 3 ～ 3 5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4 0】 該リチウム化合物が  $\text{LiPF}_6$  である請求項 2 0 ～ 3 9 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4 1】 該有機溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒である請求項 2 0 ～ 4 0 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4 2】 該正極活物質が  $\text{Li}$  と  $\text{Mn}$  を主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムである請求項 2 0 ～ 4 1 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4 3】 電池容量が  $2 \text{ Ah}$  以上である請求項 2 0 ～ 4 2 のいずれか一項



に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4 4】 車載用電池である請求項 2 0 ～ 4 3 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4 5】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられる請求項 4 4 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4 6】 エンジン起動用に用いられる請求項 4 4 又は 4 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4 7】 繊維状ポリオレフィンからなる不織布を圧縮することにより薄膜状のリチウム二次電池用セパレータを得ることを特徴とするリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 4 8】 該不織布に無機物又は有機物を担持し、  
得られた担持体を圧縮する請求項 4 7 に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 4 9】 1 0 ～ 1 6 0 ℃ の温度条件で圧縮する請求項 4 7 又は 4 8 に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 5 0】 1 0 ～ 1 0 0 t の圧縮荷重で圧縮する請求項 4 7 ～ 4 9 に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 5 1】 ロールプレスにより圧縮する請求項 4 7 ～ 5 0 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 5 2】 該担持体をロールプレスへと送るに際して、  
0. 1 ～ 3 k g の送りテンションを該担持体にかかる請求項 5 1 に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項 5 3】 坪量が  $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$  である繊維状ポリオレフィンからなる不織布を用いる請求項 4 7 ～ 5 2 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は電極体の評価方法、及びそれを用いたリチウム二次電池、並びに当該リチウム二次電池に用いられるセパレータの製造方法

に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、近年、携帯型の通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として、広く用いられるようになってきている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高まる中、リチウム二次電池は、自動車業界において積極的な市場導入が検討されている電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）用のモータ駆動用バッテリー、或いは夜間電力の保存による電力の有効利用手段としても期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の実用化が急がれている。

【0003】 リチウム二次電池には、一般的にリチウム遷移金属複合酸化物等が正極活物質として、またハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料が負極活物質としてそれぞれ用いられる。リチウム二次電池の反応電位は約4.1Vと高いために、電解液として従来のような水系電解液を用いることができず、このため電解質であるリチウム化合物を有機溶媒に溶解した非水電解液が用いられる。そして、充電反応は正極活物質中の $Li^+$ が、非水電解液中を通過して負極活物質へ移動して捕捉されることで起こり、放電時には逆の電池反応が起こる。

【0004】 これらの中で、EV、HEV等に好適に用いられる比較的容量の大きいリチウム二次電池においては、電極体として、図3に示すように、集電用タブ（リード線として機能する。以下、「タブ」という。）5・6（正極用タブ5、負極用タブ6）が取り付けられた正負各電極板2・3（正極板2、負極板3）を、互いに接触しないように、間にセパレータ4を介しつつ、巻芯13の外周に捲回してなる捲回型電極体1が好適に用いられる。

【0005】 電極板2・3は、金属箔等の集電基板の両表面に電極活物質（正極活物質と負極活物質の両方を指す。）層を形成したものであり、タブ5・6は、電極板2・3及びセパレータ4を巻芯13周りに巻き取る作業中に、超音波溶接等の手段を用いて、電極板2・3の端部の金属箔を露出させた部分に所定間隔で取り付けることができる。

【0006】 また、積層型電極体7は、図4の斜視図に示すように、一定面積を有する所定形状の正極板8と負極板9とをセパレータ10を挟みながら交互に積層した構造を有しており、1枚の電極板8・9に少なくとも一本のタブ11・12（正極用タブ11、負極用タブ12）が取り付けられる。電極板8・9の使用材料や作製方法は、図3に示す捲回型電極体1における電極板2・3等と同様である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、EV、HEV等に用いられる電池には、大容量であることその他、特にエンジン起動や登坂等に際して、瞬間的な大電流の放電が要求される場合がある。即ち、より限界放電電流値が大きいという特性を具備する電池の開発が望まれている。

【0008】 このような特性を具備する、若しくは所定の基準をクリアする特性が付与された電池であるか否かを評価するためには、電極体の作製をはじめとする諸工程を経て、実際に電池を作製した後に特性評価を実施する必要がある。即ち、電池作製の前段階において、作製される電池に付与されるであろう放電限界（限界放電電流）等の特性を予め評価しておくことは困難であり、製造歩留まりの低下等の問題があった。

【0009】 ここで、正・負両電極板間に介在するポリオレフィン等の多孔質膜からなるセパレータに注目すると、当該セパレータは必ずしも非水電解液に対する濡れ性、即ち親和性や、透過性に優れるものとはいえない。特に、セパレータを構成する材質、物理的特性である透気度、空孔率等によって、親和性や透過性を示す非水電解液の種類や組成が異なる。

【0010】 従って、親和性が良好ではないセパレータと非水電解液とを組み合わせる、或いは透過性が良好ではないセパレータを用いる等して電池を作製した場合においては、非水電解液を含浸させるために長時間を要したり、また、電池内において、非水電解液の存在分布が発生し易い。更には、セパレータ中に電解質が十分に保持されない場合には、電池容量やサイクル特性等の電池特性に影響を生ずる場合もあるために、セパレータと非水電解液を好適な組み合わせで用いることは重要である。

【0011】 特開平11-300180号公報においては、厚さ、空孔率、透気度、及び所定の有機溶媒との濡れ性について規定された多孔質樹脂膜が開示されている。しかしながら、当該公報に記載の多孔質樹脂膜よりも更に好適なセパレータと非水電解液の組み合わせを選択することが可能な評価方法が必要とされている。

【0012】 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、最終的にリチウム二次電池を作製する前に、予め最適なセパレータと非水電解液との組み合わせを選択し、当該電極体の放電限界を評価しておくことが可能な電極体の評価方法、及び、当該評価方法を用いて選別されたセパレータ及び非水電解液を用いて作製された電極体を備えた、限界放電電流の大きいリチウム二次電池、並びに、当該リチウム二次電池に好適に用いられるとともに製造コスト低減のなされたセパレータの製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法であって、該セパレータに対する該非水電解液又は該非水電解液を構成する有機溶媒の親和性により、該電極体の放電限界を評価することを特徴とする電極体の評価方法が提供される。

【0014】 本発明においては、前述の親和性が、セパレータ上に一定量の非水電解液又は有機溶媒を滴下し、滴下直後と、滴下後一定時間経過後に測定される、セパレータと、非水電解液又は有機溶媒により形成される接触角の減少割合により評価されることが好ましい。

【0015】 更に本発明においては、滴下直後に測定される接触角を $\theta_1$ 、前記滴下15分後に測定される接触角を $\theta_2$ としたとき、下記式(3)の関係を満足するセパレータと、非水電解液又は有機溶媒との組み合わせを親和性良好と判断することが好ましく、滴下直後に測定される接触角が $60^\circ$ 以下であることが好ましい。

【0016】

【数 3】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \quad \dots (3)$$

【0017】 なお、本発明においては、前述の親和性が 10～40℃の温度条件下において評価されることが好ましい。

【0018】 また、本発明によれば、正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法であって、該セパレータに対する該非水電解液又は該非水電解液を構成する有機溶媒の透過性により、該電極体の放電限界を評価することを特徴とする電極体の評価方法が提供される。

【0019】 本発明においては、前述の透過性が、セパレータ上に非水電解液又は有機溶媒を接触させ、非水電解液又は有機溶媒が単位時間内に単位面積当たりのセパレータを透過した量により表される、非水電解液又は有機溶媒の透液度により評価されることが好ましい。

【0020】 更に本発明においては、透液度が、2以上の経過時間における非水電解液又は有機溶媒の透過量を測定し、測定された2以上の当該透過量により形成される回帰直線の勾配により表されることが好ましい。

【0021】 本発明においては、透液度が  $0.25 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$  以上であれば電極体の放電限界が良好と判断することが好ましく、 $2 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$  以上であれば良好と判断することが更に好ましく、 $50 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$  以上であれば良好と判断することが特に好ましい。

【0022】 なお、本発明においては、前述の透過性が 10～40℃の温度条件下において評価されることが好ましい。

【0023】 本発明においては、セパレータの材質としてオレフィン樹脂を用いることが好ましく、また、セパレータの材質として、実質的にセルロース又はセルロース誘導体、或いはこれらの混合物よりなる紙を用いることも同様に好ましい。

【0024】 なお、本発明においては、有機溶媒に溶解する電解質としてリチウム化合物を用いることが好ましく、リチウム化合物として  $\text{LiPF}_6$  を用いることが更に好ましい。

【0025】 また、本発明においては有機溶媒として環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を用いることが好ましい。

【0026】 本発明の電極体の評価方法は、捲回型電極体の評価に好適に採用され、また、リチウム二次電池の電極体を評価するために好適である。

【0027】 また、本発明によれば、電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であって、該セパレータ、及び、該非水電解液又は該有機溶媒が、該セパレータ上に該非水電解液又は該有機溶媒を滴下し、滴下直後に測定される接触角を $\theta_1$ 、滴下15分後に測定される接触角を $\theta_2$ としたとき、下記式(4)の関係を満足することを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0028】

【数4】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \quad \dots (4)$$

【0029】 本発明においては、滴下直後に測定される接触角が $60^\circ$ 以下であることが好ましい。

【0030】 また、本発明によれば、電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であって、該セパレータ上に該非水電解液又は該有機溶媒を接触させ、該非水電解液又は該有機溶媒が単位時間内に単位面積当たりの該セパレータを透過した量により表される、該非水電解液又は該有機溶媒の透液度を、2以上の経過時間における該非水電解液又は該有機溶媒の透過量を測定し、測定された2以上の該透過量により形成される回帰直線の勾配により表したとき、前記透液度が $0.25 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0031】 本発明においては、透液度が $2 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $50 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが更に好ましい。

【0032】 更に、本発明においてはリチウム化合物が $\text{LiPF}_6$ であることが好ましい。本発明においては、セパレータの材質がオレフィン樹脂であることが好ましく、また、セパレータの材質が、実質的にセルロース又はセルロース誘導体、或いはこれらの混合物よりなる紙であることも同様に好ましい。

【0033】 また、本発明においては、セパレータの材質が繊維状ポリオレフィンからなる不織布であるとともに、透液度が $2 \sim 30000 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ であることが好ましく、更に、透液度が $50 \sim 5000 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ であることが好ましい。

【0034】 本発明によれば、電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であって、該セパレータの材質が繊維状ポリオレフィンからなる不織布であるとともに、該セパレータの密度が $0.4 \sim 0.85 \text{ g/ml}$ であることを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0035】 本発明においては、セパレータの密度が $0.6 \sim 0.8 \text{ g/ml}$ であることが好ましく、また、セパレータの厚みが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0036】 本発明においては、セパレータが、不織布を圧縮して得られたものであることが好ましく、該不織布に電気絶縁性を有する無機物又は有機物が混合されていることが好ましく、不織布に無機物及び／又は有機物が混合された後に圧縮されていることが好ましい。

【0037】 なお、圧縮前における不織布の坪量が $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0038】 本発明においては、前述の無機物が酸化物及び／又は炭酸塩であることが好ましく、また、無機物がアルミナ、カルシア、マグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及びゼオライトからなる群より選択される少なくとも一種であることも同様に好ましい。

【0039】 本発明においては、前述の有機物がメチルセルロース誘導体、フ

ッ素系高分子、及びゴムからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましく、また、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、及びスチレンブタジエンゴム (SBR) からなる群より選択される少なくとも一種であることも同様に好ましい。

【0040】 本発明においては、有機溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒であることが好ましく、正極活物質がLiとMnを主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムであることが好ましい。

【0041】 本発明のリチウム二次電池は、電池容量が2Ah以上の大型電池に好適に採用され、また、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0042】 また、本発明によれば、繊維状ポリオレフィンからなる不織布を圧縮することにより薄膜状のリチウム二次電池用セパレータを得ることを特徴とするリチウム二次電池用セパレータの製造方法が提供される。本発明においては、不織布に無機物又は有機物を担持し、得られた担持体を圧縮することが好ましい。

【0043】 本発明においては、10～160℃の温度条件で圧縮することが好ましく、また、10～100tの圧縮荷重で圧縮することが好ましい。

【0044】 本発明においては、ロールプレスにより圧縮することが好ましく、また、不織布をロールプレスへと送るに際して0.1～3kgの送りテンションを不織布にかけることが好ましい。本発明においては、坪量が5～30g/m<sup>2</sup>である繊維状ポリオレフィンからなる不織布を用いることが好ましい。

【0045】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0046】 本発明の第一の側面は、正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法であり、セ



パレータに対する非水電解液又は非水電解液を構成する有機溶媒の親和性により、電極体の放電限界を評価することを特徴とするものである。

このセパレータに対する非水電解液又は有機溶媒の親和性は、多孔質膜であるセパレータの表面上に非水電解液又は有機溶媒を滴下して液滴を形成し、滴下直後と、滴下後一定時間経過後に測定される、セパレータと、非水電解液又は有機溶媒により形成される接触角の減少割合によって評価する。以下、更なる詳細について説明する。

【0047】 セパレータ上に非水電解液又は有機溶媒を滴下すると、当該セパレータとの親和性の大小によって、液滴は固有の接触角をもって形成される。また、セパレータは多孔質膜であるため、これらの液滴はセパレータのマイクロポアに浸透し、接触角は経時的に減少する。従って、本発明においては、滴下直後に測定される接触角と、一定時間経過した後に測定される接触角との比較を行い、この結果を、セパレータと、非水電解液又は有機溶媒との親和性の指標とする。このため、電極体を作製し、電池を組み立てる前段階において好適なセパレータと、非水電解液又は有機溶媒との組み合わせを評価することが可能である。

【0048】 また、セパレータと、非水電解液又は有機溶媒との親和性、即ち、前記接触角の減少割合と作製された電池の限界放電電流には相関性があり、このように評価・選択されたセパレータと非水電解液又は有機溶媒を用いると、限界放電電流が大きく、より高出力なりチウム二次電池を提供することができる。更には、電池を実際に作製しなくとも、電池特性を予め評価可能であるために、電池の製造歩留まり向上という効果も示す。なお、接触角の減少割合と作製された電池の限界放電電流との相関性については後述する。

【0049】 ここで、本発明にいう接触角とは、試料であるセパレータ上に各種非水電解液又は有機溶媒の液滴を形成し、液滴表面と試料セパレータが交わる点を通る液滴に対する接線を引き、その接線と試料セパレータ表面が形成する角のうち、液滴を含む方の角度のことをいうものとする。

【0050】 本発明の評価方法においては、滴下直後に測定される接触角を $\theta_1$ 、滴下15分後に測定される接触角を $\theta_2$ としたとき、下記式(5)の関係を満足するセパレータと、非水電解液又は有機溶媒との組み合わせを親和性良好と判

断することが好ましい。

【0051】

【数5】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \quad \dots (5)$$

【0052】 即ち、上記式(5)を満足するような高い親和性を示すセパレータと、非水電解液又は有機溶媒とを用いると、限界放電電流が大きく、より高出力なりチウム二次電池を作製することができる。更に、本発明の評価方法を用いて評価した電極体を用いてなるリチウム二次電池に対して、限界放電電流が大きい等の一層の効果を付与するためには、下記式(6)を満足することが更に好ましく、下記式(7)を満足することが特に好ましい。

【0053】

【数6】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.45 \quad \dots (6)$$

【0054】

【数7】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.5 \quad \dots (7)$$

【0055】 なお、本発明においては上記式(5)、(6)、及び(7)において示される数値の上限については特に限定されるものではないが、概ね0.9未満であればよい。セパレータの材質が同じである場合、接触角の減少割合が大きいほど、多孔質膜であるセパレータの空孔径が大きいと考えられ、前記数値が0.9以上であると電気絶縁性が不利になる場合が想定されるためである。

【0056】 また、本発明にいう「限界放電電流が大きい」とは、高出力の用途として、例えば車載用等のリチウム二次電池に要求される最低限度の限界放電電流の数値以上であることを意味し、具体的には室温近傍において、概ね30℃(放電レート)以上であればよいものとする。

【0057】 本発明の評価方法においては、滴下直後に測定される接触角が60°以下であることが好ましく、55°以下であることが更に好ましく、50°以下であることが特に好ましい。60°超である場合には、セパレータと非水電解液又は有機溶媒との濡れ性が低すぎるために、これらを用いてなるリチウム二

次電池については、セパレータ中に電解質が十分に保持され難く、電池容量やサイクル特性等の電池特性に影響を生ずる場合もあるために好ましくない。一方、本発明においては、接触角の下限については特に限定されるものではないが、滴下直後と15分経過後の接触角の減少割合が比較し易い程度の角度を有していることが好ましく、概ね $10^{\circ}$ 以上であればよい。

【0058】 なお、本発明においては、セパレータに対する非水電解液又は非水電解液を構成する有機溶媒の親和性を、 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ の温度条件下において評価することが好ましい。このことにより、誤差が少なく、より正確な親和性を評価することができ、ひいては電極体の放電限界をより正確に評価することが可能となる。なお、より厳密に親和性及び電極体の放電限界を評価するという観点からは、 $12\sim 38^{\circ}\text{C}$ の温度条件下において評価することが更に好ましく、 $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度条件下において評価することが特に好ましい。

【0059】 本発明の第二の側面は、正極板と負極板とをセパレータを介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体の評価方法であり、セパレータに対する非水電解液又は非水電解液を構成する有機溶媒の透過性により、電極体の放電限界を評価することを特徴とするものである。

このセパレータに対する非水電解液又は有機溶媒の透過性は、多孔質膜であるセパレータの表面上に非水電解液又は有機溶媒を接触させ、非水電解液又は有機溶媒が単位時間内に単位面積当たりのセパレータを透過した量により表される、非水電解液又は有機溶媒の透液度により評価される。以下、更なる詳細について説明する。

【0060】 セパレータは多孔質膜であるため、この表面上に充分量の非水電解液又は有機溶媒を接触させると、これらはマイクロポアを通じてセパレータを透過する。従って、本発明においては透液度、即ち、単位時間内に単位面積当たりのセパレータを透過した非水電解液又は有機溶媒の量を測定し、この結果を、セパレータに対する非水電解液又は有機溶媒の透過性の指標とする。

【0061】 ここで、セパレータに対する非水電解液又は有機溶媒の透過性、即ち、透液度と、作製された電池の限界放電電流には相関性があり、このように評価・選択されたセパレータを用いると限界放電電流が大きく、より高出力なり

チウム二次電池を提供することができる。更には、電池を実際に作製しなくとも、電池特性を予め評価可能であるために、電池の製造歩留まり向上という効果も示す。なお、透液度と作製された電池の限界放電電流との相関性については後述する。

【0062】 ここで、本発明にいう透液度とは、試料であるセパレータを濾過フィルターに見立てて濾過装置のフィルター装着部に装着した後、当該セパレータ上に充分量の非水電解液又は当該非水電解液を構成する有機溶媒を接触・配置し、単位時間及びセパレータの単位面積あたりにセパレータの下方へ透過する非水電解液又は有機溶媒の量を測定するものである。

【0063】 また、本発明においては、前述の透液度が、2以上の経過時間における非水電解液又は有機溶媒の透過量を測定し、測定された2以上の透過量により形成される回帰直線の勾配により表されるものであることが好ましい。即ち、より多くの測定点における透過量をもって回帰直線を作成し、当該回帰直線の勾配を求めることにより、更に正確な透液度の測定が可能となり、ひいては電極体の放電限界をより正確に評価することが可能となる。

【0064】 本発明においては、透液度が $0.25 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ 以上であれば電極体の放電限界が良好と判断することが好ましく、 $2 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ 以上の場合に良好と判断することが更に好ましく、 $50 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ 以上であれば特に好ましい。即ち、当該透液度以上である高い透過性を示すセパレータを用いると、限界放電電流が大きく、より高出力なりチウム二次電池を作製することができる。

【0065】 なお、本発明においては透液度の上限については特に限定されるものではないが、概ね $15000 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ 未満であればよい。セパレータの材質が同じである場合、接触角の減少割合が大きいほど、多孔質膜であるセパレータの空孔径が大きいと考えられ、前記数値が $15000 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ 以上であると電気絶縁性が不利になる場合が想定されるためである。

【0066】 本発明においては、セパレータに対する非水電解液又は非水電解液を構成する有機溶媒の透過性を、 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ の温度条件下において評価することが好ましい。このことにより、誤差が少なくより正確な透過性を評価するこ

とができ、ひいては電極体の放電限界をより正確に評価することが可能となる。なお、より厳密に透過性及び電極体の放電限界を評価するという観点からは、12～38℃の温度条件下において評価することが更に好ましく、15～35℃の温度条件下において評価することが特に好ましい。

【0067】 本発明の評価方法においては、セパレータの材質として、マイクロポアを有するオレフィン樹脂を用いることが好ましい。更に具体的には、マイクロポアを有する $\text{Li}^+$ 透過性のポリエチレン(PE)フィルム、多孔性の $\text{Li}^+$ 透過性のポリプロピレン(PP)フィルムをそれぞれ単独で、又は、PEフィルムをPPフィルムで挟んだ3層構造としたものを用いることが好ましい。

【0068】 前記材質からなるセパレータは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、 $\text{Li}^+$ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板と負極板の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0069】 一方、本発明の評価方法においては、セパレータの材質として、実質的にセルロース又はセルロース誘導体、或いはこれらの混合物よりなる紙を用いることが好ましく、具体的には適当なサイズのマイクロポアを有する紙を用いることが好ましい。これらの材質は安価で入手も容易であり、かつ、リチウム二次電池用のセパレータとして好適な物理的特性を示すものである。

【0070】 本発明の評価方法においては、有機溶媒に溶解する電解質としてリチウム化合物を用いることが好ましい。また、リチウム化合物としては、六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )やホウフッ化リチウム( $\text{LiBF}_4$ )等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )といったリチウムハロゲン化合物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を上述した有機溶媒(混合溶媒)に溶解して用いる。特に、本発明においては、酸化分解が起こり難く非水電解液の導電性の高い $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。

【0071】 更に、本発明において非水電解液に用いられる溶媒としてはエチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボ

ネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、酢酸エチル（EA）、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好ましい。更に、本発明においては、特に電解質であるリチウム化合物の溶解性や、電池の使用温度範囲等の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を好適に用いることができる。

【0072】 また、本発明の評価方法により評価可能である電極体の構成・形状については特に制限はないが、後述する実施例において、内部に捲回型電極体を備えるリチウム二次電池を用いて説明しているように、捲回型電極体の評価に好適であり、更に、リチウム二次電池の電極体を評価する方法として好適である。

【0073】 次に、本発明の第三の側面について説明する。本発明の第三の側面は、電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であり、当該リチウム二次電池を構成するセパレータ、及び非水電解液又は有機溶媒が、セパレータ上に、非水電解液又は有機溶媒を滴下し、滴下直後に測定される接触角を $\theta_1$ 、滴下15分後に測定される接触角を $\theta_2$ としたとき、下記式（8）の関係を満足するものである。以下、更なる詳細について説明する。

【0074】

【数8】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.4 \quad \cdots (8)$$

【0075】 既述の通り、セパレータ上に非水電解液又は有機溶媒を滴下すると、固有の接触角をもって液滴が形成されるとともに、接触角は経時的に減少する。本発明のリチウム二次電池は、前記接触角の経時的減少をセパレータと、非水電解液又は有機溶媒との親和性の指標とし、上記式（8）を満足するような高い親和性を示すセパレータと、非水電解液又は有機溶媒を用いて作製している。なお、セパレータと、非水電解液又は有機溶媒との親和性、即ち、前記接触角の

減少割合と作製された電池の限界放電電流には相関性があるため、本発明のリチウム二次電池は限界放電電流が大きく、より高出力であるといった特性を示す。

【0076】 更に、電池を実際に作製しなくとも、電池特性を予め評価可能であるために、電池の製造歩留まりが向上され、製造コストに関しても配慮のなされたリチウム二次電池である。なお、接触角の減少割合と作製された電池の限界放電電流との相関性については後述する。

【0077】 また、本発明のリチウム二次電池において、限界放電電流が大きい等の更なる効果をもたらすためには、下記式（9）を満足することが好ましく、下記式（10）を満足することが更に好ましい。

【0078】

【数9】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.45 \quad \dots (9)$$

【0079】

【数10】

$$(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 > 0.5 \quad \dots (10)$$

【0080】 なお、本発明においては上記式（8）、（9）、及び（10）において示される数値の上限については特に限定されるものではないが、概ね0.9未満であればよい。セパレータの材質が同じである場合、接触角の減少割合が大きいほど、多孔質膜であるセパレータの空孔径が大きいと考えられ、前記数値が0.9以上であると電気絶縁性が不利になる場合が想定されるためである。

【0081】 本発明のリチウム二次電池においては、滴下直後に測定される接触角が60°以下であることが好ましく、55°以下であることが更に好ましく、50°以下であることが特に好ましい。60°超である場合には、セパレータと、非水電解液又は有機溶媒との濡れ性が低すぎるために、セパレータ中に電解質が十分に保持され難く、電池容量やサイクル特性等の電池特性に影響を生ずる場合もあるために好ましくない。一方、本発明においては、接触角の下限については特に限定されるものではないが、滴下直後と15分経過後の接触角の減少割合が比較し易い程度の角度を有していることが好ましく、概ね10°以上であればよい。

【0082】 次に、本発明の第四の側面について説明する。本発明の第四の側面は、電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して捲回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であり、セパレータ上に非水電解液又は有機溶媒を接触させ、非水電解液又は有機溶媒が単位時間内に単位面積当たりのセパレータを透過した量により表される非水電解液又は有機溶媒の透液度を、2以上の経過時間における非水電解液又は有機溶媒の透過量を測定し、測定された2以上の透過量により形成される回帰直線の勾配により表したとき、当該透液度が $0.25 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上であることを特徴とするものである。以下、更なる詳細について説明する。

【0083】 既述の通り、セパレータ上に非水電解液又は有機溶媒を接触・配置すると、これらはマイクロポアを通じてセパレータを透過する。本発明のリチウム二次電池は、単位時間内及び単位面積当たりのセパレータを透過する非水電解液又は有機溶媒の透過量、即ち透液度を、セパレータに対する非水電解液又は有機溶媒の透過性の指標とし、当該数値が上記数値以上である高い透過性を示すセパレータを用いて作製している。ここで、透液度と作製された電池の限界放電電流には相関性があるため、本発明のリチウム二次電池は限界放電電流が大きく、より高出力であるといった特性を示す。

【0084】 更に、電池を実際に作製しなくとも、電池特性を予め評価可能であるために、電池の製造歩留まりが向上され、製造コストに関しても配慮のなされたリチウム二次電池である。なお、透液度と作製された電池の限界放電電流との相関性については後述する。

【0085】 また、本発明のリチウム二次電池において、限界放電電流が大きい等の更なる効果をもたらすためには、透液度が $2 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $50 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上であることが更に好ましい。

【0086】 なお、本発明においては透液度の上限については特に限定されるものではないが、概ね $15000 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 未満であればよい。即ち



、セパレータの材質が同じである場合、透液度が大きいほど、多孔質膜であるセパレータの空孔径が大きいと考えられ、前記数値が  $15000 \text{ mg} / \text{min} \cdot \text{cm}^2$  以上であると電気絶縁性が不利になる場合が想定されるためである。

【0087】 次に、本発明の第五の側面について説明する。本発明の第五の側面は、電池ケース内に、正極活物質を用いてなる正極板と、負極活物質を用いてなる負極板とが、セパレータを介して巻回若しくは積層してなる電極体を備えるとともに、リチウム化合物が有機溶媒に溶解されている非水電解液が含浸されてなるリチウム二次電池であり、セパレータの材質が繊維状ポリオレフィンからなる不織布であるとともに、セパレータの密度が  $0.4 \sim 0.85 \text{ g} / \text{ml}$  であることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

【0088】 繊維状ポリオレフィンからなる不織布により作製されたセパレータの密度と、当該セパレータを用いて作製されたリチウム二次電池の限界放電電流との間に相関関係があることが判明した。このため、密度が所定の数値範囲内であるセパレータを用いて作製された本発明のリチウム二次電池は限界放電電流が大きいという特性を示す。

【0089】 また、繊維状ポリオレフィンからなる不織布は極めて安価であるために、これを用いて作製されたセパレータは、従来用いられているセパレータに比して安価である。従って、当該セパレータを用いて作製された本発明のリチウム二次電池は限界放電電流が大きいという特性を示すだけでなく、製造コストの低減も図られている。

【0090】 セパレータの密度が  $0.4 \text{ g} / \text{ml}$  未満である場合には、内部短絡する恐れがあるために好ましくなく、 $0.8 \mu\text{m}$  超である場合には、電池の限界放電電流が、例えば車載用等のリチウム二次電池に要求される最低限度の値である  $30\text{C}$ （放電レート）を満足しなくなるために好ましくない。

【0091】 なお、内部短絡等に恐れがなく、十分な限界放電電流の値を有する電池を提供するといった観点からは、当該セパレータの密度は  $0.6 \sim 0.8 \text{ g} / \text{ml}$  であることが好ましい。

【0092】 次に、本発明の第六の側面について説明する。本発明の第六の側面は、リチウム二次電池用セパレータの製造方法であり、繊維状ポリオレフィン

からなる不織布を圧縮することにより薄膜状のリチウム二次電池用セパレータを得ることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

【0093】 繊維状ポリオレフィンからなる不織布は、適当なサイズのマイクロポアを多数有する多孔質膜であるとともに電気絶縁性を有し、リチウム二次電池用のセパレータを構成するための材料として好適な特性を有している。また、安価で入手が容易であるため、セパレータ、ひいては当該セパレータを用いて作製されるリチウム二次電池の製造コストを低減することができる。

【0094】 本発明においては、当該不織布に無機物又は有機物を担持し、得られた担持体を圧縮することにより薄膜状のセパレータとすることが好ましい。即ち、無機物又は有機物を担持することにより得られるセパレータを用いて作製された電池に、内部短絡が抑制されるといった効果を付与することができる。

担持する無機物又は有機物は電気絶縁性を有するものであり、無機物の例としてはアルミナ、カルシア、マグネシア、及びゼオライト等の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩を挙げることができ、有機物の例としてはカルボキシメチルセルロース（CMC）をはじめとするメチルセルロース誘導体、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のフッ素系高分子、スチレンブタジエンゴム（SBR）をはじめとするゴムを挙げることができる。

【0095】 これらの無機物又は有機物を不織布と混合する方法としては、以下に示すような方法を用いればよい。まず、用いる無機物又は有機物の物理・化学的特性に応じて適当な溶媒を選択する。例えば、無機物を用いる場合には水、エタノール等、有機物を用いる場合には水、N-メチル-2-ピロリドン等を選択する。選択されたこれらの溶媒に、濃度が2～30質量%となるように前述の無機物又は有機物を添加してスラリーを調製する。得られたスラリーに繊維状ポリオレフィンからなる不織布を浸漬した後、乾燥すれば担持体を得ることができる。乾燥に際しては乾燥機等を用いればよく、例えば50～120℃の温度範囲で乾燥すればよい。得られた担持体を、適当な圧縮手段を用いて圧縮することにより、薄膜状のセパレータを得ることができる。

【0096】 セパレータの透過性、即ち、透液度と、当該セパレータを用いて

作製された電池の限界放電電流には相関性がある。ここで、上述のような本発明のリチウム二次電池用セパレータの製造方法によれば、セパレータの透液度を  $50 \sim 5000 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$  の範囲内とすることができる。従って、本発明のリチウム二次電池用セパレータの製造方法により製造されたセパレータを用いて作製されたリチウム二次電池は限界放電電流が大きく、より高出力であるといった特性を示す。

【0097】 本発明においては、不織布に無機物又は有機物が担持された担持体を  $10 \sim 160^\circ\text{C}$  の温度条件で圧縮することが好ましく、 $25 \sim 120^\circ\text{C}$  の温度条件で圧縮することが更に好ましい。 $10^\circ\text{C}$  未満の温度条件で圧縮すると、不織布が塑性変形するまで圧縮することが困難であるために好ましくなく、 $160^\circ\text{C}$  超の温度条件で圧縮すると、例えばロールプレス等の方法により圧縮した場合において、ロール等の圧縮用の部材に不織布が付着し易くなるために好ましくない。

【0098】 また、本発明においては、不織布に無機物又は有機物が担持された担持体を  $10 \sim 100 \text{ t}$  の圧縮荷重で圧縮することが好ましく、 $10 \sim 80 \text{ t}$  の圧縮荷重で圧縮することが更に好ましく、 $10 \sim 50 \text{ t}$  の圧縮荷重で圧縮することが特に好ましい。 $10 \text{ t}$  未満の圧縮荷重で圧縮すると、不織布が塑性変形するまで圧縮することが困難であるために好ましくなく、 $100 \text{ t}$  超の圧縮荷重で圧縮すると、例えばロールプレス等の方法により圧縮した場合において、ロール等の圧縮用の部材に不織布が付着し易くなるために好ましくない。

【0099】 本発明においては、ロールプレスにより圧縮を実施することが好ましい。ロールプレスは、薄膜状のセパレータを得るための圧縮方法としては適当、かつ極めて簡便な方法であり、セパレータを所望とする厚みに調整することができる点において好ましい。

【0100】 なお、本発明においては、担持体をロールプレスへと送るに際して  $0.1 \sim 3 \text{ kg}$  の送りテンションを担持体にかけることが好ましく、 $0.2 \sim 3 \text{ kg}$  の送りテンションを担持体にかけることが更に好ましく、 $0.2 \sim 1 \text{ kg}$  の送りテンションを担持体にかけることが特に好ましい。 $0.1 \text{ kg}$  未満である場合には担持体にたわみが生じてしまい、得られるセパレータに皺が生じ易くな

るために好ましくなく、3 kg 超である場合には得られるセパレータに破れや収縮等の不具合が生じ易くなるために好ましくない。

【0101】 また、本発明においては、不織布の単位面積当たりの質量、即ち坪量が $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ である繊維状ポリオレフィンからなる不織布を用いることが好ましく、 $8 \sim 30 \text{ g/m}^2$ である繊維状ポリオレフィンからなる不織布を用いることが更に好ましく、 $10 \sim 20 \text{ g/m}^2$ である繊維状ポリオレフィンからなる不織布を用いることが特に好ましい。坪量が $5 \text{ g/m}^2$ 未満である場合には、圧縮することにより得られるセパレータの厚みが薄過ぎとなるために好ましくなく、一方、坪量が $30 \text{ g/m}^2$ 超である場合には、圧縮することにより得られるセパレータの厚みが厚過ぎとなるために好ましくない。従って、坪量が当該数値範囲内である不織布を圧縮することにより、最適な厚みを有するセパレータを得ることができる。

【0102】 以下、リチウム二次電池を構成する主要部材及び構造、並びに製造方法について、電極体の構成が捲回型電極体である場合を例に挙げて説明する。

【0103】 図3は、捲回型電極体の構造を示す斜視図である。正極板2は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ（網）を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）やコバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $\text{LiNiO}_2$ ）等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられる。なお、これらの正極活物質にアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助剤として加えることが好ましい。

【0104】 ここで、本発明においては、LiとMnを主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム（以下、単に「マンガン酸リチウム」と記す。）を用いると、他の正極活物質を用いた場合と比較して、電極体の抵抗を小さくすることができるために好ましい。前述した本発明における非水電解液の特性改善の効果は、この内部抵抗の低減の効果と組み合わせることで、より顕著

に現れて電池のサイクル特性の向上が図られるために好ましい。

【0105】 なお、マンガン酸リチウムは、このような化学量論組成（ストイキオメトリ組成）のものに限定されるものではなく、Mnの一部を1以上の他の元素で置換した、一般式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （Mは置換元素、Xは置換量を表す。）で表されるマンガン酸リチウムも好適に用いられる。このような元素置換を行ったマンガン酸リチウムにおいては、Li/Mn比が0.5超となる。

【0106】 置換元素Mとしては、以下、元素記号で列記するが、Li、Fe、Mn、Ni、Mg、Zn、B、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、P、V、Sb、Nb、Ta、Mo、Wを挙げることができ、理論上、Liは+1価、Fe、Mn、Ni、Mg、Znは+2価、B、Al、Co、Crは+3価、Si、Ti、Snは+4価、P、V、Sb、Nb、Taは+5価、Mo、Wは+6価のイオンとなり、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中に固溶する元素である。但し、Co、Snについては+2価の場合、Fe、Sb及びTiについては+3価の場合、Mnについては+3価、+4価の場合、Crについては+4価、+6価の場合もあり得る。

【0107】 従って、各種の置換元素Mは混合原子価を有する状態で存在する場合があり、また、酸素の量については、必ずしもストイキオメトリ組成で表されるように4であることを必要とせず、結晶構造を維持するための範囲内で欠損して、或いは過剰に存在していても構わない。

【0108】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作製したスラリー或いはペーストを、ロールコータ法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要な応じてプレス処理等が施される。

【0109】 負極板3は、正極板2と同様にして作製することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0110】 本発明においては、セパレータ4の材質がマイクロポアを有するオレフィン樹脂であることが好ましい。更に具体的には、マイクロポアを有する $\text{Li}^+$ 透過性のPEフィルム、多孔性の $\text{Li}^+$ 透過性のPPフィルムをそれぞれ単

独で、又は、PEフィルムをPPフィルムで挟んだ3層構造としたものであることが好ましい。

【0111】 前述のマイクロポアを有するオレフィン樹脂からなるセパレータは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、 $Li^+$ の移動、即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0112】 また、本発明においては、セパレータ4の材質が実質的にセルロース又はセルロース誘導体、或いはこれらの混合物よりなる紙であることも同様に好ましく、具体的には適当なサイズのマイクロポアを有する紙であることが好ましい。これらの材質は安価で入手も容易であり、かつ、リチウム二次電池用のセパレータとして好適な物理的特性を示すものである。

【0113】 一方、本発明においては、セパレータの材質が繊維状ポリオレフィンからなる不織布であるとともに、その透液度が $2 \sim 30000 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $50 \sim 5000 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ であることが更に好ましい。 $2 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ 未満である場合には内部短絡する恐れがあるために好ましくなく、 $30000 \text{ mg/min} \cdot \text{cm}^2$ 超である場合には、電池の限界放電電流が、例えば車載用等のリチウム二次電池に要求される最低限度の値である30C（放電レート）を満足しなくなるために好ましくない。

【0114】 本発明においては、セパレータの厚みが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 49 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $15 \sim 35 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。 $5 \mu\text{m}$ 未満である場合には薄過ぎであり、内部短絡する恐れがあるために好ましくなく、 $50 \mu\text{m}$ 超である場合には厚過ぎであり、電池の限界放電電流が、例えば車載用等のリチウム二次電池に要求される最低限度の値である30C（放電レート）を満足しなくなるために好ましくない。

【0115】 なお、本発明においては、セパレータの材質として繊維状ポリオレフィンからなる不織布を用いるに際して、当該不織布を圧縮して得られたもの

をセパレータとして用いることが好ましい。不織布を圧縮せずにそのままセパレータとして用いた場合においては、電池の使用条件によっては内部短絡が起こることも想定され、このような場合には自己放電不良により製品歩留まりが低下する可能性も想定されるために好ましくない。従って、不織布を適度に圧縮して用いることにより、このような問題が解消される。

【0 1 1 6】 また、本発明においては、不織布には電気絶縁性を有する無機物又は有機物が混合されていることが好ましい。このことにより、内部短絡が抑制されるといった効果を奏する。

【0 1 1 7】 なお、前述の無機物及び／又は有機物が混合された後に、不織布が圧縮されていることが好ましい。このことにより、よりいっそう内部短絡が抑制されるといった効果を奏する。

【0 1 1 8】 また、本発明においては、圧縮前における不織布の単位面積当たりの質量、即ち坪量が $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $8 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが更に好ましく、 $10 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることが特に好ましい。坪量が $5 \text{ g/m}^2$ 未満である場合には、圧縮することにより得られるセパレータの厚みが薄過ぎとなるために好ましくなく、一方、坪量が $30 \text{ g/m}^2$ 超である場合には、圧縮することにより得られるセパレータの厚みが厚過ぎとなるために好ましくない。従って、坪量が当該数値範囲内である不織布を圧縮することにより、最適な厚みを有するセパレータとすることができる。

【0 1 1 9】 本発明においては、不織布に混合される電気絶縁性を有する無機物が、酸化物及び／又は炭酸塩であることが絶縁性及び電解液に対する安定性の点において好ましく、更に当該無機物がアルミナ、カルシア、マグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及びゼオライトからなる群より選択される少なくとも一種であることが、入手・取り扱い容易性等の観点からも好ましい。

【0 1 2 0】 一方、不織布に混合される電気絶縁性を有する有機物としては、メチルセルロース誘導体、フッ素系高分子、及びゴムからなる群より選択される少なくとも一種であることが絶縁性及び電解液に対する安定性の点において好ましく、更に当該有機物としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、及

びスチレンブタジエンゴム（SBR）からなる群より選択される少なくとも一種であることが、入手・取り扱い容易性等の観点からも好ましい。

【0121】 前述の無機物又は有機物を不織布と混合する方法としては、以下に示すような方法を用いればよい。

【0122】 電極板2・3とセパレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。

【0123】 次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。本発明においては、特に電解質であるリチウム化合物の溶解性や、電池の使用温度範囲等の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合溶媒を好適に用いることができる。

【0124】 電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）やホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）といったリチウムハロゲン化合物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を上述した有機溶媒（混合溶媒）に溶解して用いる。特に、本発明においては、酸化分解が起こり難く非水電解液の導電性の高い $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。

【0125】 ここで、本発明においては加熱処理した非水電解液を用いてもよい。このとき、当該非水電解液を不活性雰囲気下において加熱処理することが好ましい。このことにより、酸化や空気中の水分の吸収等による非水電解液の劣化を極力回避することができる。なお、前述の「不活性雰囲気」とは、例えば一般的な不活性ガス等によって非水電解液を加熱処理する系内が満たされていること



をいう。ここでいう一般的な不活性ガスとは、Ar や  $N_2$  ガス等が相当する。

【0126】 リチウム二次電池の組立に当たっては、まず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード5・6との導通を確保しつつ、作製された捲回型電極体1を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドした後、上述した非水電解液を含浸する。次いで、電池ケースを封止して、本発明に係るリチウム二次電池が作製される。

【0127】 なお、本発明においては、物理的特性として透気度、空孔率等の種々パラメータの異なるセパレータを用いることができる。また、非水電解液に関しても、電解質であるリチウム化合物の種類・濃度、有機溶媒の種類や組成比等を種々変化したものを用いることが可能である。更に、非水電解液については、調製後に加熱処理等を行ったものを用いてもよい。

【0128】 以上、本発明に係るリチウム二次電池について、主に捲回型電極体を用いた場合を例に挙げ、その実施形態を示しながら説明してきたが、本発明が上記の実施形態に限定されるものでないことはいうまでもない。また、本発明に係るリチウム二次電池は、特に、電池容量が2Ah以上である大型の電池に好適に採用されるが、このような容量以下の電池に適用することを妨げるものではない。また、本発明のリチウム二次電池は、大容量、低コスト、高信頼性という特徴を生かし車載用電池として、さらには、電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源に用いることが好ましいとともに、高電圧を必要とされるエンジン起動用としても特に好適に用いることができる。

【0129】

【実施例】 以下、本発明の具体的な実施結果を説明する。

(実施例1～14、比較例1～3)

#### 1. 電極体の作製

$LiMn_2O_4$ スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4質量%添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて調製した正極剤スラリーを、厚さ20 $\mu m$ のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約100 $\mu m$ の厚みとなるように塗工して作製した正極板2と、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ10 $\mu m$ の銅箔の両面にそれぞれ約80 $\mu m$ の厚みとなるように塗

工して作製した負極板3を作製した。次いで、これらの電極板と表1、2に示す各セパレータを使用して、図3に示すような捲回型電極体1を作製した。

【0130】

## 2. 非水電解液の調製

EC、DMC、EMC、DEC、及び、EAの各種有機溶媒を表1、2に示す種類と組成比で混合して混合溶媒を調製し、これに $1\text{ mol/l}$ の濃度となるように電解質である $\text{LiPF}_6$ を溶解して非水電解液を調製した。

また、得られた実施例2、比較例1、2の非水電解液については、これらをポリテトラフルオロエチレン製容器に入れ、不活性雰囲気（Arガス）中 $60^\circ\text{C}$ 又は $80^\circ\text{C}$ で30日間加熱処理した後、 $25^\circ\text{C}$ となるまで放冷した。

【0131】

## 3. 電池の作製

捲回型電極体を電池ケースに収納後、前記2. 非水電解液の調製、の欄に記載の方法により調製した表1、2に示す各非水電解液を充填し、次いで電池ケースを封止して電池を作製した（実施例1～14、比較例1～3）。なお、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで充分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。また、これら各電池の初回充電後の電池容量は、全て約 $8\text{ Ah}$ であった。

各電池の限界放電電流（A）、用いたセパレータの接触角（ $^\circ$ ）、接触角比、及び透液度（ $\text{mg/min}\cdot\text{cm}^2$ ）を表1、2に示す。また、接触角比に対して限界放電電流（A）をプロットしたグラフを図1に、透液度（ $\text{mg/min}\cdot\text{cm}^2$ ）に対して限界放電電流（A）をプロットしたグラフを図2に示す。

【0132】

【表 1】

	セパレーター		非水電解液		限界放電電流 (A)	接触角 (°)		接触角比 <sup>*1</sup>
	構造	透気度 (s/100ml)	空孔率 (%)	混合溶媒組成 (体積比)	加熱処理	滴下直後	15分後	
実施例1	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	43.38	23.04	0.47
比較例1	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DEC=1:1	—	47.52	41.40	0.13
比較例2	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DEC=1:1	60°C×30日	50.76	35.82	0.29
比較例3	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DEC=1:1	80°C×30日	52.56	35.28	0.33
実施例2	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DMC:EMC=1:1:1	60°C×30日	44.82	19.80	0.56
実施例3	PP/PE/PP3層	600	42	EC:DMC:EMC:EA=1:1:1:5	—	22.32	10.26	0.54
実施例4	PP/PE/PP3層	480	47	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	43.56	19.98	0.54
実施例5	PP/PE/PP3層	400	47	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	40.14	18.00	0.55
実施例6	PE単層	250	49	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	29.88	12.42	0.58
実施例7	PE単層	550	45	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	34.20	18.90	0.45
実施例8	PP単層	880	42	EC:DMC:EMC=1:1:1	—	38.16	15.66	0.59

\*1. 接触角比＝(滴下直後に測定される接触角－滴下15分後に測定される接触角) / 滴下直後に測定される接触角

【 0 1 3 3 】

【表 2】

	セパレータ		非水電解液の混合溶媒組成（体積比）	限界放電電流 (A)	透液度 (mg/min・cm <sup>2</sup> )
	構造	材質			
実施例9	PP/PE/PP3層	ポリオレフィン	EC:DMC:EMC=1:1:1	250	0.45
実施例10	PP単層	ポリオレフィン	EC:DMC:EMC=1:1:1	500	2.375
実施例11	PE単層	ポリオレフィン	EC:DMC:EMC=1:1:1	250	0.365
実施例12	PE 単層	ポリオレフィン	EC:DMC:EMC=1:1:1	350	1.285
実施例13	紙	セルロース	EC:DMC:EMC=1:1:1	700	510
実施例14	不織布	ポリオレフィン	EC:DMC:EMC=1:1:1	1000	14500

【 0 1 3 4 】

(実施例 1 5 ～ 3 1、比較例 4 ～ 6)

## 4. セパレータの作製

表 3 に示す各混合物を溶媒（実施例 2 1 ～ 3 0 については水、実施例 3 1 については N - メチル - 2 - ピロリドン）に 1 0 質量% となるように各々懸濁してスラリーを調製した。得られた各スラリーに、表 3 に示す材質（不織布成分）及び坪量（g / m<sup>2</sup>）である不織布を浸漬した後、乾燥機に入れて 8 0 °C で乾燥した。得られた乾燥体を、表 3 に示す条件下で圧縮処理（ロールプレス）することにより、セパレータを作製した。作製した各セパレータの厚み（μ m）、密度（g / m l）を表 3 に示す。なお、表 3 中、「PP / PE」とは PP と PE からなる 2 層構造の不織布、「フィルム状 3 層」とは 1 枚の PE を 2 枚の PP で挟持してなるフィルム状のセパレータであって不織布ではないものである。

【 0 1 3 5 】

## 5. 電極体の作製

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で 4 質量% 添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて調製した正極剤スラリーを、厚さ 2 0 μ m のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約 1 0 0 μ m の厚みとなるように塗工して作製した正極板 2 と、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ 1 0 μ m の銅箔の両面にそれぞれ約 8 0 μ m の厚みとなるように塗工して作製した負極板 3 を作製した。次いで、これらの電極板と前記 4. セパレ

一タの作製、の欄に記載の方法により作製した表3に示す各セパレータを使用して、図3に示すような捲回型電極体1を作製した。

【0136】

#### 6. 非水電解液の調製

EC、DMC、及びEMCの各種有機溶媒を体積比で1:1:1となるように混合して混合溶媒を調製し、これに1mol/lの濃度となるように電解質であるLiPF<sub>6</sub>を溶解して非水電解液を調製した。

【0137】

#### 7. 電池の作製

前記5. 電極体の作製、の欄に記載の方法により作製した捲回型電極体を電池ケースに収納後、前記6. 非水電解液の調製、の欄に記載の方法により調製した非水電解液を充填し、次いで電池ケースを封止して電池を作製した（実施例15～31、比較例4～6）。なお、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで充分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。また、これら各電池の初回充電後の電池容量は、全て約8Ahであった。

各電池の限界放電電流(A)、用いた捲回型電極体の抵抗(MΩ)、用いたセパレータの厚み(μm)、密度(g/ml)を表3に示す。

【0138】

【表3】

	不織布成分	質量 (g/m <sup>2</sup> )	混合物	圧縮処理 有無	圧縮方法	圧縮荷重 (t)	圧縮温度 (°C)	テンション (kg)	厚み (μm)	密度 (g/ml)	透過度 (mg/min・cm <sup>2</sup> )	機回型電極体の抵抗 (MΩ)	限界放電電流 (A)
実施例15	PP	10	無	無	—	—	—	—	25	0.4	30000	20	1000
実施例16	PP	20	無	無	—	—	—	—	40	0.5	1750	35	800
実施例17	PP/PE	8	無	有	ロールプレス	10	25	1	13	0.6	15500	>40	700
実施例18	PP/PE	20	無	有	ロールプレス	40	25	0.5	29	0.7	7000	>40	600
実施例19	PP	20	無	有	ロールプレス	50	120	0.5	27	0.75	1650	>40	500
実施例20	PP	30	無	有	ロールプレス	100	180	0.2	35	0.85	50	>40	400
実施例21	PP	10	アルミナ	無	—	—	—	—	25	0.4	7500	>40	600
実施例22	PP	10	アルミナ	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	2000	>40	500
実施例23	PP	10	カルシア	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	2750	>40	500
実施例24	PP	10	マグネシア	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	1500	>40	500
実施例25	PP	10	炭酸カルシウム	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	1500	>40	500
実施例26	PP	10	炭酸マグネシウム	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	1750	>40	500
実施例27	PP	10	ゼオライト	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	2250	>40	500
実施例28	PP	10	CMC	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	2500	>40	500
実施例29	PP	10	PTFE	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	2750	>40	500
実施例30	PP	10	PVDF	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	2000	>40	500
実施例31	PP	10	SBR	有	ロールプレス	10	25	1	25	0.4	1500	>40	500
比較例4	PP	10	無	無	—	—	—	—	29	0.35	34500	0.003	自己放電大 <sup>※1</sup>
比較例5	PP	35	無	有	ロールプレス	100	180	0.2	39	0.89	1	>40	200
比較例6	フィルム状3層	—	無	無	—	—	—	—	—	0.53	0.35	>40	150

※1. 測定不可

【0139】

(物性値の測定・評価)

## 8. 限界放電電流の測定

満充電後の各電池について、放電電流を徐々に上げていき、1C（放電レート）相当の電流で測定した、放電容量の80%以上となる最大電流値を限界放電電流（A）とした。

【0140】

## 9. セパレータと非水電解液の濡れ性（親和性）評価

所定の形状及び大きさのセパレータを用意し、これらの表面上に適当量の各非水電解液を滴下して液滴を形成した。滴下直後の接触角と、滴下15分後の接触角を測定し、接触角比を算出した。なお、本発明において「接触角比」とは、セパレータ上に非水電解液を滴下直後に測定される接触角を $\theta_1$ 、滴下15分後に測定される接触角を $\theta_2$ としたとき、下記式（11）にて示される値のことである。また、本発明における滴下直後とは、接触角の測定手順を考慮し、液滴を形成した直後から1分間以内のことをいうものとする。

【0141】

【数11】

$$\text{接触角比} = (\theta_1 - \theta_2) / \theta_1 \quad \dots (11)$$

【0142】 なお、表1中「透気度」とは、JIS P 8117に従って測定したセパレータの透気度である。同じく、表1中「空孔率」とは、試料セパレータの体積、質量、及び、密度から、セパレータ内部に占める空孔部分（材料のない部分）の体積を百分率で算出した数値である。

【0143】

## 10. 接触角の測定

濡れ性試験・固液間接触角測定装置（ULVAC（株）製）を使用して、接触角を測定した。この測定原理は、CCDカメラを用いて試料たる非水電解液の液滴が滴下されたセパレータを水平方向から撮影した画像をコンピュータに取り込み、専用のソフトを用いて画像解析を実施した。

【0144】

## 1 1. 透液度の測定

吸引濾過器（SPC FホルダーGF瓶付、47mm、SIBATA製）を使用し、当該吸引濾過器において本来フィルターが設置されるべき部分に、セパレータを設置し、その上方に配された上方溶媒受けに充分量の試験溶媒（EC：DMC：EMC＝1：1：1（体積比））を入れた。次いで、任意の時間毎に数回試験溶媒の透過量を測定し、経過時間に対する透過量の勾配を求め、これを透液度（ $\text{mg}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ ）とした。

【0145】

## 1 2. 捲回型電極体の抵抗の測定

正・負両極のタブ（電極リード）にテスター（型式：7533-03（横河電機製）、測定限界：40M $\Omega$ ）をつなぎ、捲回型電極体の抵抗（M $\Omega$ ）を測定した。

【0146】

（考察）

表1及び図1に示すように、接触角比、即ちセパレータと非水電解液との親和性と、これらを用いて作製されたりチウム二次電池の限界放電電流には相関関係があることが明らかである。従って、本発明の電極体の評価方法によって選択された親和性の高いセパレータと非水電解液とを用いて作製されたりチウム二次電池は、限界放電電流が大きいといった特性を有することが判明した。更に、接触角比が0.4超である場合には、得られた電池の限界放電電流が大きく（ $\geq 250\text{A}$ ）、高出力である。

【0147】 また、表1から明らかなように、本発明によれば、セパレータの材質、透気度、及び空孔率、又は、非水電解液の組成等が種々異なる場合であっても、好適な組み合わせを選択することが可能である。

【0148】 また、表2及び図2に示すように、透液度、即ちセパレータの透過性と、これを用いて作製されたりチウム二次電池の限界放電電流には相関関係があることが明らかである。従って、本発明の電極体の評価方法によって選択された透過性の高いセパレータを用いて作製されたりチウム二次電池は、限界放電電流が大きいといった特性を有することが判明した。更に、透液度が0.25m



$\text{g}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上である場合には、得られた電池の限界放電電流が大きく ( $\geq 250 \text{ A}$ )、高出力である。

【0149】 なお、表3に示す結果から明らかなように、セパレータが繊維状ポリオレフィンからなる不織布であるとともに、その透液度が所定の数値範囲内であるリチウム二次電池は限界放電電流が大きく ( $\geq 400 \text{ A}$ )、高出力である。また、セパレータが繊維状ポリオレフィンからなる不織布であるとともに、その密度が所定の数値範囲内であるリチウム二次電池は限界放電電流が大きく ( $\geq 400 \text{ A}$ )、高出力であることも同時に判明した。

【0150】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の電極体の評価方法によれば、セパレータに対する非水電解液又は有機溶媒の親和性若しくは透過性により、電極体の放電限界を評価するため、リチウム二次電池を作製する前に予め最適なセパレータ、又は、非水電解液若しくは有機溶媒とセパレータとの組み合わせを選択することが可能である。

また、本発明のリチウム二次電池は、前記評価方法、即ち、セパレータと非水電解液又は有機溶媒との濡れ性、或いは、セパレータに対する非水電解液又は有機溶媒の透過性を測定することにより選別されたセパレータ及び非水電解液を用いて作製された電極体を備えているため、限界放電電流が大きく、高出力であるといった特性を有する。

【0151】 更に、本発明のリチウム二次電池用セパレータの製造方法によれば、所定の材質からなる不織布に無機物又は有機物を担持し、これを圧縮することにより薄膜状のリチウム二次電池用セパレータを得るため、より限界放電電流が大きく高出力であるリチウム二次電池を、製造コストを抑えて提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 接触角比に対して限界放電電流 (A) をプロットしたグラフである。

【図2】 透液度 ( $\text{mg}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ ) に対して限界放電電流 (A) をプロットしたグラフである。

【図3】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

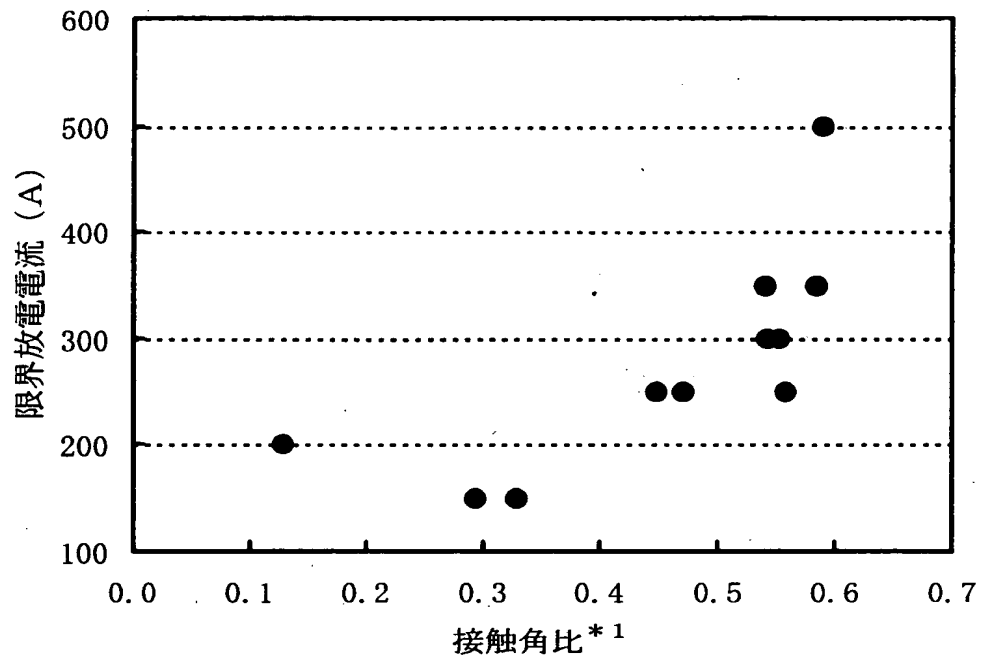
【図 4】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

【符号の説明】

1 … 捲回型電極体、2 … 正極板、3 … 負極板、4 … セパレータ、5 … 電極リード、6 … 電極リード、7 … 積層型電極体、8 … 正極板、9 … 負極板、10 … セパレータ、11 … 電極リード、12 … 電極リード、13 … 巻芯。

【書類名】 図面

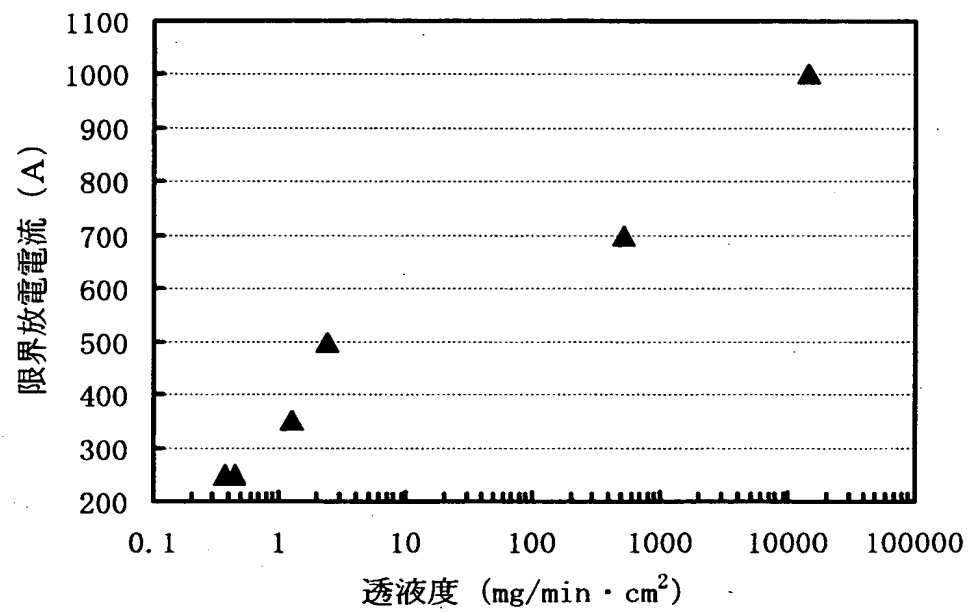
【図 1】



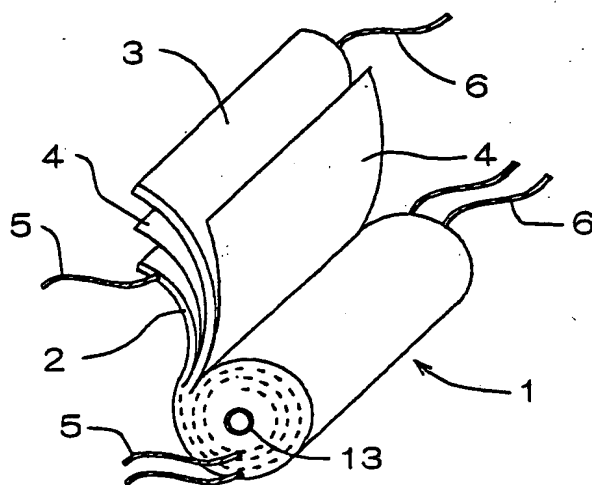
\* 1. 接触角比 =  $(\theta_1 - \theta_2) / \theta_1$

$\left[ \begin{array}{l} \theta_1 : \text{滴下直後に測定される接触角} \\ \theta_2 : \text{滴下15分後に測定される接触角} \end{array} \right]$

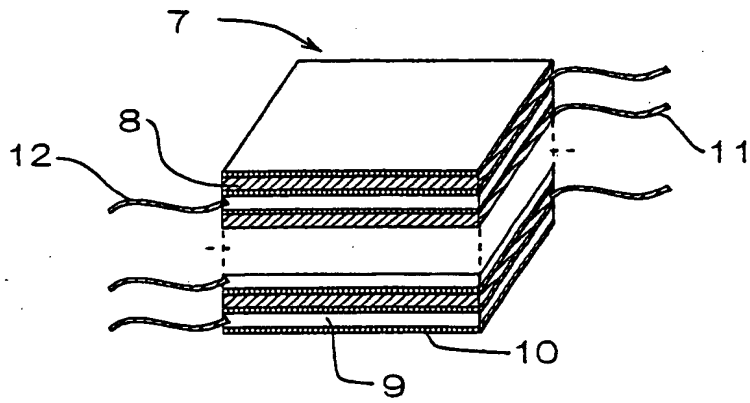
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 最終的にリチウム二次電池を作製する前に、予め最適なセパレータと非水電解液との組み合わせを選択し、当該電極体の放電限界を評価しておくことが可能な電極体の評価方法、及び、当該評価方法を用いて選別されたセパレータ及び非水電解液を用いて作製された電極体を備えた、限界放電電流の大きいリチウム二次電池、並びに、当該リチウム二次電池に好適に用いられるとともに製造コスト低減のなされたセパレータの製造方法を提供する。

【解決手段】 正極板 2 と負極板 3 とをセパレータ 4 を介して捲回若しくは積層してなる、非水電解液を含浸した電極体 1 の評価方法である。セパレータ 4 に対する非水電解液の親和性により、電極体 1 の放電限界を評価する。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-317893
受付番号	50101525357
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年10月22日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004064
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
【氏名又は名称】	日本碍子株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100088616
【住所又は居所】	東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊 星タワービル3階 渡邊一平国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 一平

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社